

### **REMARKS**

Claims 1-10 are presently pending in the application.

Claim 10 has been added which recites that the particulate binder is an elastic copolymer containing a core-shell type rubber particle. Support for this amendment may be found in the specification at least at page 9, lines 16-19. No new matter has been added by this amendment, and entry is respectfully requested.

The Examiner has rejected claims 1-3 and 6 under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over U.S. Patent No. 6,444,351 of Goto ("Goto") in view of either JP 08-007881 of Umeda et al. ("Umeda") or JP 2000-048805 of Matsuo et al. ("Matsuo"). Further, claims 4, 5 and 7-9 have been rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Goto in view of Umeda or Matsuo and further in view of U.S. Patent No. 5,595,841 of Suzuki ("Suzuki"). Applicants respectfully traverse these rejections and the arguments in support thereof as follows, and respectfully request reconsideration and withdrawal of the rejections.

#### **Rejection Under § 103(a) Based on Goto in view of Umeda or Matsuo**

Regarding claims 1-3 and 6, the Examiner argues that Goto discloses a spirally wound cell including a negative electrode sheet comprising graphite, which is a carbon material, and a binder, thus forming a mixture which intercalates lithium. The cell allegedly includes a positive electrode sheet which has an active material density of 3.6 g/ml and comprises the transition metal oxide  $\text{LiCoO}_2$  and polyvinylidene fluoride as a binder, as well as a separator between the electrodes which contains a lithium salt and a non-aqueous solvent. As seen in Fig. 4, the cell may allegedly have an elliptical cross section. The Examiner acknowledges that Goto does not teach that the binder is particulate.

However, Umeda allegedly discloses a cell with lithium transition metal oxide cathodes which include a particulate binder (sections [0007] and [0008]) which would increase the cell's ability to maintain capacity ([0008]) and produce adhesive strength ([0011]). Accordingly, the Examiner concludes that it would have been obvious to use the particulate binder of Umeda in the cathode of the cell of Goto.

Alternatively, Matsuo allegedly discloses a cell with lithium transition metal oxide cathodes including a particulate binder (sections [0009], [0011] and [0012]) which would increase the cell's ability to maintain capacity in long-term repeat use ([0007]). The Examiner thus concludes that it would have been obvious to use the particulate binder of Matsuo in the cathode of the cell of Goto.

Finally, regarding claims 3 and 6, the Examiner argues that while Goto does not specifically disclose the claimed length ratio of the two elliptical axes or the range of the amount of binder relative to the amount of active material, the shape of the cell would affect its compatibility with devices using current therefrom, and the amounts of electrode components would have an effect on the capacity and mechanical strength of the electrode. Since the latter would allegedly be important due to the stresses involved with rolling a set of flat components into a spiral, the Examiner concludes that determining optimum values for the ratio of axial lengths and relative amounts of electrode components would be within the skill of the artisan. Applicants respectfully traverse this rejection as follows.

The Examiner contends that the particulate binder taught by Umeda would increase the cell's ability to maintain capacity and produce adhesive strength, and that the particular binder of Matsuo would increase the cell's ability to maintain capacity in long term repeat use. Based on these teachings, the Examiner concludes that it would have been obvious to utilize the particulate binder of Umeda or Matsuo in the cathode of the cell of Goto. However, neither Umeda nor Matsuo teaches or suggests that the use of such particulate binders would or could result in a positive electrode which has an active material density in the claimed range of 3 to 4 g/ml, densities which are markedly improved from those in conventional electrodes.

The claimed range of active material density is important for the present invention. As described in the specification (page 8, second paragraph), if the active material density is less than 3.0 g/ml, the positive electrode fails to have sufficient conductivity so that the life of the battery is shorter. Conversely, if the active material density is greater than 4.0 g/ml, the positive electrode becomes prone to collapse. Applicants have thus found that it is particularly desirable if the active material density is 3.4 to 3.7 g/ml, which balances the conductivity and strength of the positive electrode. As further explained (see page 8, last paragraph), the active material

density varies depending on the conditions under which the positive electrode is rolled after the positive electrode mixture is applied to the core member, even if the mixture has the same composition.

Therefore, given the lack of teaching by Umeda and Matsuo of any active material density, and since Goto merely teaches in one Example that the density was 3.6 g/ml but is silent as to the benefits of particular active material densities, it would not have been obvious based on the cited references to sufficiently roll the active material of either Umeda or Matsuo in order to arrive at the claimed active material density, even if, *arguendo*, the claimed densities were even achievable from the compositions of Umeda or Matsuo.

Umeda and Matsuo are both directed to the adherability of a binder. When the adhering forces increase, an active material is inhibited from separating from an electrode plate, regardless of the active material density, resulting in improved capacity maintenance ability of the battery. However, based on Umeda or Matsuo, there would be no motivation for a skilled artisan to roll-press the positive electrode until the active material density becomes as high as 3 to 4 g/ml as claimed.

Matsuo discloses a positive electrode or a negative electrode containing a binder which comprises a particulate resin with a particle size of 0.05 to 100  $\mu\text{m}$ . As described in paragraph [0074], a translation of which is attached for the Examiner's convenience, the binder was used in an amount of 5 parts by weight per 90 parts by weight of the active material (equivalent to about 5.55 parts by weight binder per 100 parts by weight of active material). A conductive agent (acetylene black) was also used in an amount of 5 parts by weight. The relative amount of binder taught by Matsuo is thus outside the claimed range of binder to lithium-containing transition metal oxide of 0.4 – 2 parts by weight to 100 parts by weight. As explained at the first paragraph at page 11 of the specification, if the amount of particulate binder is greater than 2 parts by weight, the porosity of the positive electrode is lowered, resulting in a deterioration of the function of the positive electrode. However, since Matsuo does not recognize the disadvantage of utilizing relatively larger quantities of particulate binder, and since, as acknowledged by the Examiner, Goto does not teach or suggest particulate binders nor the necessity of reducing the relative amount of binder, one skilled in the art would not be motivated to reduce the relative amount of particulate binder from that taught by Matsuo to fall within the

claimed range. In fact, it would not even be possible to achieve an active material density as high as that achieved by the present invention using the composition of Matsuo.

Umeda discloses (see attached translation of paragraphs [0030] and [0031]) that an electrode plate was prepared which contained a particulate binder used in an amount of 5 parts by weight per 85 parts by weight of the active material (equivalent to about 5.8 parts by weight binder per 100 parts by weight active material). A conductive material powder (graphite powder) was used in an amount of 10 parts by weight. Using such a composition, it is also not possible to achieve an active material density as high as that achieved by the present invention.

Further, as explained above in relation to Matsuo, the relative amount of binder taught by Umeda is also outside of the claimed range of 0.4 – 2 parts by weight binder to 100 parts by weight transition metal oxide. The relative amount of particulate binder is also so high that the porosity of the positive electrode would be lowered, resulting in deterioration of the positive electrode. Additionally, since Umeda also does not recognize the disadvantage of utilizing relatively larger quantities of particulate binder, and since, as acknowledged by the Examiner, Goto does not teach or suggest particulate binders nor the necessity of reducing the relative amount of binder, one skilled in the art would not be motivated to reduce the amount of particulate binder from that taught by Umeda to fall within the claimed range. In fact, it would not even be possible to achieve an active material density as high as that achieved by the present invention using the composition of Umeda.

Umeda teaches in paragraph [0011] that:

What this invention is characterized is: a binder exists as a dispersing particle at least in a coating solution of an active material. When a particulate binder shows thermoplastic or thermosetting property, concurrently with or after the process for applying the binder to a metallic foil current collector and removing a dispersion medium, it is heat treated; when the particulate binder shows ionizing-radiation hardenability, it is irradiated with ionizing radiation. By the above treatment (the heat treatment or irradiation with ionizing radiation), an adherability is generated between the surface of the particulate binder and the surface of a particulate active material or a conductive material to fix the particulate active material and the conductive material, so that an active material coated film is formed and used as an electrode plate.”

In other words, the particulate binder of Umeda is not capable of generating adherability without a treatment such as heat-treatment or irradiation with ionizing radiation. In contrast, as described in the Examples of the present specification, the present invention does not require such treatment steps for fixing or adhering the binder and the active material.

In Example 1, Goto discloses a positive electrode having an active material density of 3.6 g/ml and a composition containing  $\text{LiCoO}_2$ , graphite, and PVDF in a ratio of 91:6:3. In such an electrode, the porosity would be as low as 10.4%, which is significantly lower than the normally required porosity of 18% or more. Accordingly, the description by Goto is practically unrealistic and Applicants respectfully submit that it is not proper to rely on this Example as a basis for rejection.

Finally, Matsuo and Umeda only disclose polyamide elastomer as the particulate resin. As recited in claim 10 and described at page 9, lines 16-19, the elastic copolymer according to the invention contains a core-shell type rubber particle composed of an acrylonitrile core and a 2-ethylhexyl acrylate flexible shell. Such an elastic copolymer is not taught or suggested by Goto, Matsuo or Umeda.

For all of these reasons, Applicants respectfully submit that even the proposed combinations of Goto with Umeda or Matsuo would not result in the present invention. Accordingly, reconsideration and withdrawal of the § 103(a) rejection are respectfully requested.

*Rejection Under § 103(a) Based on Goto in view of Umeda or Matsuo and Suzuki*

Regarding claims 4, 5, and 7-9 the Examiner acknowledges that the proposed combinations of Goto with Umeda or Matsuo do not teach or suggest the claimed positive electrode binder being an elastic copolymer having units of 2-ethylhexylacrylate, acrylic acid and acrylonitrile, or that the positive electrode also includes a conductive mixture of graphite and carbon black in specific amounts relative to each other and to the active material. The Examiner argues that the range of the amount of binder relative to the electrode material recited in claim 9 would be obvious for the reasons summarized above. Further, Suzuki allegedly discloses the claimed copolymer in the form of a latex, which would be elastomeric, in either or both electrodes. Since the polymer of Suzuki is allegedly the same as the claimed polymer, the Examiner argues that the claimed spectroscopic characteristics would inherently accrue.

In addition, the Examiner argues that Suzuki teaches that a second polymer may be used, some of which have ethylene units, and thus a polyethylene structure. The polymer disclosed by Suzuki allegedly provides, “good cycle characteristics, high capacity, and improves first cycle efficiency and production fitness”. For this reason, the Examiner concludes that it would have been obvious to use the polymers of Suzuki in either of the electrodes of Goto in particulate form as taught by Umeda or Matsuo. Also, since Suzuki allegedly teaches the polymers to be in latex form and thus elastomeric, the Examiner concludes that they would be beneficial under the mechanical stresses of the spiral arrangement disclosed by Goto.

Finally, the Examiner contends that Suzuki also discloses a conductive agent for the positive electrode comprising a combination of graphite and acetylene black, and gives guidelines for the amounts of these additives which are contained in the electrode. In view of these teachings, the Examiner concludes that it would have been obvious to use a conductive agent for the positive electrode of Goto, the combination of graphite and acetylene black disclosed by Suzuki, and to optimize the relative amounts of the components of the resulting electrode. Applicants respectfully traverse this rejection as follows.

For the reasons discussed previously, even the proposed combinations of Goto with Umeda or Matsuo would not result in all of the features of the claimed invention, such as the claimed active material density or the range of binder to active material. Suzuki does not cure these deficiencies, and thus even if the proposed combination with Suzuki were proper, the combination would also not result in the present invention.

In fact, Goto teaches a positive electrode having an active material density of 3.6 g/ml which contains PVDF as a binder, and Suzuki teaches binders which may contain the claimed polymers. However, there is nothing in Suzuki to teach or suggest that incorporation of such binders into the positive electrode of Goto would maintain an active material density which falls within the claimed range, and neither Goto nor Suzuki teaches or suggests the criticality of the active material density in the positive electrode material.

Finally, the present invention demonstrates results which would not be expected based on the proposed combination of Goto, Matsuo or Umeda, and Suzuki. For example, as discussed above, the active material density is critical to achieving the results of the present invention.

Specifically, as shown in Example 2, a series of positive electrode sheets were prepared which each contained the same active material,  $\text{LiCoO}_2$ , and the same particulate binder, but which differed in the density of the active material. Using sheet "B", having a density of 2.9 g/ml (below the claimed range of 3.0 to 4.0 g/ml), a battery with sufficient life was not obtained. As shown in Table 1, the capacity maintenance rate, critical oblateness, and contact angle values for this battery were all lower than those batteries having active material densities in the claimed range.

Therefore, since the criticality of the particulate binder and the active material density are not taught or suggested by Goto, Matsuo, Umeda or Suzuki, and because the results obtained by the presently claimed batteries, having a particulate binder and an active material density in the claimed range of 3.0 to 4.0 g/ml, would not be expected based on Goto, Matsuo, Umeda or Suzuki or any combination thereof, even if a *prima facie* case of obviousness had been established, it would be overcome.

Accordingly, reconsideration and withdrawal of the § 103(a) rejection based on Goto in view of Matsuo or Umeda and Suzuki are respectfully requested.

Based on the above Remarks, it is respectfully submitted that the pending claims are patentably distinct from the prior art of record and in condition for allowance. A Notice of Allowance is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Kohei Suzuki et al.

October 12, 2004  
(Date)

By:

Sandra M. Katz  
**SANDRA M. KATZ**

Registration No. 51,864

**AKIN GUMP STRAUSS HAUER & FELD LLP**

One Commerce Square

2005 Market Street, Suite 2200

Philadelphia, PA 19103-7013

Telephone: 215-965-1200

**Direct Dial: 215-965-1344**

Facsimile: 215-965-1210

E-Mail: skatz@akingump.com

WWS/SMK:smk

Attachments: Sections of JP 2000-48805 and JP 08-7881 and Partial Translations thereof

**Partial Translations of JP 2000-048805 of Matsuo and JP 08-007881 of Umeda**

**Matsuo (2000-048805)**

[0069]

**(3) Preparation of gel particle dispersion (a)**

5 parts by weight of polyamide elastomer (A) and 95 parts by weight of N-methyl pyrrolidone (hereafter abbreviated to NMP) were put into a flask with a rotary column and an agitator attached thereto, where a nitrogen air was circulated at 180• for 1 hour to prepare an NMP solution of polyamide elastomer (A). The resultant solution was heated to control a cooling speed, agitated while a temperature falling speed was kept at 20°C/hour, and cooled down to room temperature, to obtain a gel particle dispersion (a) . The solution was turned cloudy at the temperatures between 90 to 50°C, and precipitation of gel was observed.

[0074]

Separately, 0.5 mol of carbon lithium and 1 mol of carbon cobalt were mixed, and the mixture was baked in the air at 900°C for 5 hours, to obtain LiCoO<sub>2</sub>. 90 parts by weight of LiCoO<sub>2</sub> obtained and 5 parts by weight of acetylene black as a conductive agent were dispersed in 100 parts by weight of the gel particle dispersion (a) (binder dispersion for electrode coating) to obtain a slurry-like coating solution for a positive electrode. The viscosity of the coating solution was 30000 cps (23°C, 1 rpm, measured by an E-type viscosimeter). This coating solution for the positive electrode was applied to an aluminum foil with a size of 10 cm × 30 cm × 15 μm, which was then dried in an oven at 105°C, with the coated surface thereof placed as the underside.



**Umeda (H08-007881)**

[0011]

What this invention is characterized is: a binder exists as a dispersing particle at least in a coating solution of an active material. When a particulate binder shows thermoplastic or thermosetting property, concurrently with or after the process for applying the binder to a metallic foil current collector and removing a dispersion medium, it is heat treated; when the particulate binder shows ionizing-radiation hardenability, it is irradiated with ionizing radiation. By the above treatment (the heat treatment or irradiation with ionizing-radiation), an adherability is generated between the surface of the particulate binder and the surface of a particulate active material or a conductive material to fix the particulate active material and the conductive material, so that an active material coated film is formed and used as an electrode plate. Namely, when the particular binder is constituted of a thermoplastic resin, concurrently with or after the step of applying the coating solution of an active material to the current collector and removing the dispersing medium, the binder is heat treated at a temperature higher than the softening point of the thermoplastic resin to soften or dissolve the surface of the particle so that the adherability is generated between the surface of the particulate binder and the surface of the particulate active material or the conductive material. This leads to formation of the active material coating layer to obtain an electrode plate.

[0030]

[Example]

.....

«Coating solution for positive electrode active material»

-Particulate binder: 5% polymethyl acrylate fine particle with an average particle size of about 2  $\mu\text{m}$  (MP-1400, manufactured by Souken, softening point of 90°C)

-Positive electrode active material powder: 85%  $\text{LiCoO}_2$  powder with an average particle size of about 10  $\mu\text{m}$

-Conductive material powder: 10% graphite powder with an average particle size of about 3  $\mu\text{m}$

-Dispersion medium: 30% isopropyl alcohol

.....

«Coating solution for positive electrode active material»

-Particulate binder: 5% of the fine particle described in the synthesis example (1):

-Positive electrode active material powder: 85%  $\text{LiCoO}_2$  powder with an average particle size of about 10  $\mu\text{m}$

-Conductive material powder: 10% graphite powder with an average particle size of about 3  $\mu\text{m}$ :

-Dispersion medium: 30% isopropyl alcohol

-Curing catalyst: 0.1% triethylamine

[0031]

.....

«Coating solution for positive electrode active material»

-Particulate binder: 5% (meta)polymethyl acrylate particle with an average particle size of about 5  $\mu\text{m}$ , having an unsaturated double bond on the surface (“Microcil”, manufactured by Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.)

-Positive electrode active material powder: 85% of a  $\text{LiCoO}_2$  powder with an average particle size of about 10  $\mu\text{m}$

-Conductive material powder: 10% graphite powder with an average particle size of about 3  $\mu\text{m}$ :

-Dispersion medium: 30% isopropyl alcohol

.....

«Coating solution for positive electrode active material»

-Particulate binder: 5% of the fine particle described in the synthesis example (2):

-Positive electrode active material powder: 85%  $\text{LiCoO}_2$  powder with an average particle

size of about 10  $\mu\text{m}$

-Conductive material powder: 10% graphite powder with an average particle size of about 3  $\mu\text{m}$ :

-Dispersion medium: 30% isopropyl alcohol

-Curing catalyst: 0.1% triethylamine

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48805

(P2000-48805A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 0 3
4/04		4/04	A 5 H 0 1 4
4/62		4/62	Z 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-214365

(22) 出願日 平成10年7月29日 (1998.7.29)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 松尾 龍一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 深谷 重一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用の正極又は負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 携帯型電子機器等の移動用電源として好適に使用することができ、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高い非水電解質二次電池を簡便に得ることが可能な、非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 活物質と結着剤と溶剤とを分散した塗工液を集電体に塗工し、塗工した面を下側にして乾燥させることを特徴とする非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法であって、好ましくは、結着剤が粒径0.05～100μmの粒子状の樹脂からなり、更に好ましくは、粒子状の樹脂が溶剤により膨潤した形態からなるものである非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法。

(8)

特開2000-48805

13

14

	ポリアミド系 エラストマー (A)	ポリアミド系 エラストマー (B)
極限粘度 (dL/g)	1. 2 1	1. 1 5
ポリアミド含量 (重量%)	3 8. 7	6 5. 9
融点(℃)	2 0 4	2 0 3
結晶融解熱量 (J/g)	3 1. 2	4 3. 1

【0069】(3) ゲル状粒子分散体 (a) の調製  
ポリアミド系エラストマー (A) 5重量部及びN-メチルピロリドン (以下、NMPと略記する) 95重量部を還流塔と攪拌装置の付いたフラスコに仕込み、窒素気流下、180℃で1時間かけてポリアミド系エラストマー (A) のNMP溶液を調製した。冷却速度を制御するために加温をして20℃/時間の降温速度を保ちながら攪拌を行い、室温まで冷却してゲル状粒子分散体 (a) を得た。90℃から50℃にかけて溶液が濁り、ゲル状粒子 (a1) の析出が認められた。

【0070】上記ゲル状粒子 (a1) の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ、2.5μmであった。また、このゲル状粒子分散体 (a) を200μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オープン中で150℃で5分間乾燥したところ、厚さ10μmの均一なフィルムが得られた。

【0071】(4) ゲル状粒子分散体 (b) の調製  
ポリアミド系エラストマー (B) 5重量部及びNMP 95重量部を還流塔と攪拌装置の付いたフラスコに仕込み、窒素気流下、180℃で1.5時間かけてポリアミド系エラストマー (B) のNMP溶液を調製した。冷却速度を制御するために加温をして20℃/時の降温速度を保ちながら攪拌を行い、室温まで冷却した。100℃から80℃にかけて溶液が濁り、ゲル状粒子 (b1) の析出が認められた。次いで、遠心分離によりゲル状粒子 (b1) とゾル成分とを分離し、得られたゲル状粒子 (b1) をNMPで洗浄して、ゲル状粒子 (b1) を回収した。回収されたゲル状粒子 (b1) の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ2μmであった。また、ゾル成分はポリアミド系エラストマーであることを、固形分のNMR、IRスペクトルから確認した。

【0072】上記ゲル状粒子 (b1) 50重量部をキシレ

ン50重量部に加え、遊星式攪拌機で攪拌して、均一なゲル状粒子分散体 (b) を得た。ゲル状粒子分散体 (b) 中のゲル状粒子 (b2) の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ1.5μmであった。また、このゲル状粒子分散体 (b) を200μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オープン中で100℃で5分間乾燥したところ、厚さ5μmの均一なフィルムが得られた。

【0073】(実施例1) 天然黒鉛 (日本黒鉛社製「LB-CG」、負極活物質) の粉末95重量部、及び、ゲル状粒子分散体 (a) (電極塗膜用結着剤分散液) 100重量部を混合、分散させて、スラリー状の負電極用塗工溶液を得た。塗液の粘度は15000cpsであった (E型粘度計、23℃、1rpm)。この負電極用塗工溶液を、10cm×30cm×15μm厚の銅箔に塗布した後、塗工面を下にした状態で120℃のオープンで乾燥して溶剤を蒸発させ負電極を作製した。

【0074】別途、炭素リチウム0.5モルと炭素コバルト1モルとを混合し、900℃の空气中で5時間焼成することによって、LiCoO<sub>2</sub>を得た。得られたLiCoO<sub>2</sub> 90重量部及び導電剤としてアセチレンブラック5重量部を、ゲル状粒子分散体 (a) (電極塗膜用結着剤分散液) 100重量部に分散させ、スラリー状の正電極用塗工溶液を得た。塗液の粘度は30000cpsであった (E型粘度計、23℃、1rpm)。この正電極用塗工溶液を、10cm×30cm×15μm厚のアルミ箔に塗布した後、塗工面を下にした状態で105℃のオープンで乾燥して溶剤を蒸発させ正電極を作製した。

【0075】微多孔性プロピレンフィルム製セパレータに非水電解液 (プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等量混合物1モルに対して、リチウ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-7881

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	B			
4/04	A			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-135793

(22) 出願日 平成6年(1994)6月17日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(71) 出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番

1号

(72) 発明者 梅 田 和 夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

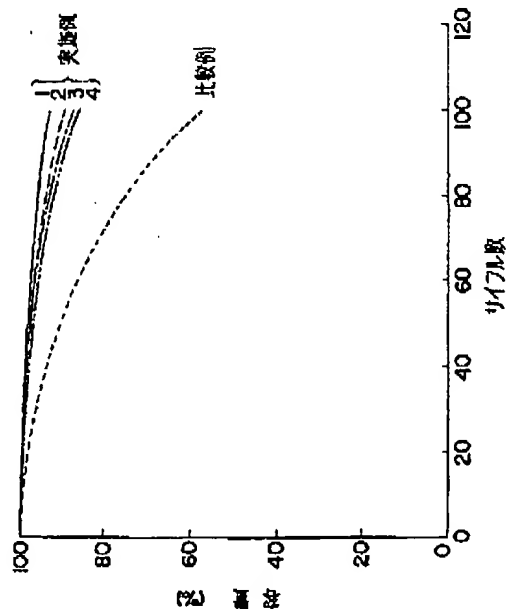
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塗膜内部の導電性(電子伝導性)の低下、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止できる非水電解液2次電池用電極板を提供する。

【構成】 活物質、バインダーおよび分散媒を含んで成る電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して得られる塗膜が形成された非水電解液2次電池用電極板において、前記塗膜が、前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおとし状の構造体を成す非水電解液2次電池用電極板。



(3)

特開平8-7881

3

は、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウム酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等のカルコゲン化合物のうち、一種または複数種を組み合わせたものが用いられ、負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、またはグラファイト、カーボンブラックもしくはアセチレンブラック等の炭素質材料が用いられることが好ましい。特に、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質、炭素質材料を負極活物質として用いることが好ましく、4ボルト程度の高い放電電圧が得られる。

【0010】本発明における電極板は、上記の粉末状活物質、バインダー（結着剤）および適当な分散媒を混練または分散させて活物質塗液を調製し、この塗液をアルミニウム、銅、ステンレス等の金属箔集電体に塗布して得られる。さらに、導電剤として、活物質塗液にグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックまたは金属粉等を混合することが好ましい。

【0011】本発明を特徴づけるものは、バインダーが、少なくとも活物質塗液中では分散粒子として存在しており、金属箔集電体に塗布し分散媒を除去する工程と同時にまたはその後、粒子状バインダーが熱可塑性もしくは熱硬化性を示す場合には加熱処理を行い、一方粒子状バインダーが電離放射線硬化性を示す場合には電離放射線の照射によって、粒子状バインダー表面と粒子状の活物質または導電材の表面との間に接着力を生じさせることによって、粒子状の活物質及び導電材を固定化し、活物質塗膜を形成せしめることによって得られたものを電極板として用いることである。即ち、粒子状バインダーが熱可塑性樹脂より構成される場合には、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後或いは同時に、熱可塑性樹脂の軟化点よりも高い温度で加熱処理を行い、粒子の表面を軟化させる或いは溶融させることによって、粒子状の活物質及び導電材表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0012】粒子状バインダーを構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、等の内から任意選択できるが、加熱軟化時の接着強度や粒子状への生成のし易さを考慮すると、ポリアクリル酸エステル樹脂やポリビニル樹脂、中でもポリメチル（メタ）クリレート、ポリブチル（メタ）クリレート、ポリ-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート及びその共重合体、さらにはジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能モノマーを一部共重合した架橋体（ミクロゲル）を用いるこ

4

とが好ましい。

【0013】粒子状バインダーを構成する熱可塑性樹脂の軟化点は、高すぎると加熱処理温度を高温にしなければならず、製造工程上好ましくなく、また、低すぎると室温でも軟化状態になって塗膜の流動による剥離や粒子の脱落等が生じるのでいずれも好ましくない。好ましい軟化点は、例えば、 $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ である。また、粒子状バインダーの軟化、溶融によっても活物質塗膜形成後に粒子形状を保ち、活物質や導電材粒子への被覆を防止するためには、軟化時の熱可塑性樹脂の弾性率がある程度高いことが必要である。

【0014】また、粒子状バインダーが熱硬化性樹脂より構成される場合には、熱可塑性樹脂より構成される場合と同様に、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後或いは同時に加熱処理を行い、熱硬化性樹脂を反応させることによって粒子状の活物質及び導電材表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0015】粒子状バインダーを構成する熱硬化性樹脂は、熱反応性のプレポリマー、オリゴマー、モノマー（硬化剤）であることが必要である。例えば、ウレタン、エポキシ、メラミン、フェノールホルムアルデヒド、アミド、ウレア、イミド、アクリル反応系等のプレポリマー、オリゴマー、モノマーであり、仮に、ウレタン系プレポリマーである場合には、分子中にイソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が含まれることが必要であり、また、エポキシ系プレポリマーである場合には、分子中にグリシジル基が含まれることが必要である。必要に応じて、開始剤、触媒等と適宜組み合わせ用いることができる。

【0016】粒子状バインダーが電離放射線硬化性樹脂より構成される場合には、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後電離放射線を照射することによって電離放射線硬化性樹脂を反応させることによって粒子状の活物質と導電材の表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0017】粒子状バインダーを構成する電離放射線硬化性樹脂は、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線等に反応する（メタ）アクリロイル化合物、アリル化合物、ビニル化合物等のプレポリマー、オリゴマー、モノマーを主成分とする。例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等のプレポリマー及びオリゴマー及びそれらにスチレン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル

(5)

特開平8-7881

7

8

カーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等、また、鎖状エステル類として、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等、また、環状エーテル類として、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等、また、鎖状エーテル類として、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテ \*

\*ル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が用いられる。

【0029】また上記リチウム塩には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の無機リチウム塩、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 等の有機リチウム塩が用いられる。

【0030】

【実施例】

実施例1

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。なお、以下に%とあるのは特に断らない限り重量基準である。

## 《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：ポリメチルアクリレート微粒子、平均粒径約2 $\mu\text{m}$ (MP-1400、総研化学(株)製、軟化点90°C)	5%
正極活物質粉末：平均粒径約10 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末	85%
導電材粉末：平均粒径約3 $\mu\text{m}$ のグラファイト粉末	10%
分散媒：イソプロピルアルコール	30%

## 《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：ポリメチルアクリレート微粒子、平均粒径約2 $\mu\text{m}$ (MP-1400、総研化学(株)製、軟化点90°C)	10%
負極活物質粉末：平均粒径約3 $\mu\text{m}$ のグラファイト粉末	90%
分散媒：イソプロピルアルコール	50%

得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔、厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100 $\mu\text{m}$ となるようにそれぞれ両面に塗布した後、120°Cのオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを軟化させることにより接着力を生じさせて各々正負電極板を得た。さ※

※さらに、これをローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

実施例2

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

## 《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(1)に示した微粒子	5%
正極活物質粉末：平均粒径約10 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末	85%
導電材粉末：平均粒径約3 $\mu\text{m}$ のグラファイト粉末	10%
分散媒：イソプロピルアルコール	30%
硬化触媒：トリエチルアミン	0.1%

## 《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(1)に示した微粒子	5%
負極活物質粉末：平均粒径約3 $\mu\text{m}$ のグラファイト粉末	90%
分散媒：イソプロピルアルコール	50%
硬化触媒：トリエチルアミン	0.1%



(6)

特開平8-7881

9

10

## \*合成例(1)

メチルメタクリレート15%、ジビニルベンゼン2%、グリシジルメタクリレート3%および純水79.5%に、乳化剤としてソルビタン酸モノラウレート0.5%を加え、ホモジナイザーにて回転数6000rpmで10分間攪拌し、純水中にモノマーを乳化させた。この乳化液に、開始剤として過硫酸カリウム0.5%添加し、60℃で8時間攪拌しながら重合させ、アクリル酸エステル系粒子を得た。得られた粒子を濾過し、十分に水洗した後、乾燥させた。この粒子は表面にグリシジル基が存在した。また、同粒子の平均粒径は約1μmであった。

【0031】このようにして得られた正極活物質塗液、\*

☆

## 《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：表面に不飽和二重結合を有する(メタ)アクリル酸エステル系粒子、平均粒径約5μm  
(「ミクロクリル」、東洋インキ製造(株)製) 5%  
正極活物質粉末：平均粒径約10μmの $\text{LiCoO}_2$ 粉末 85%  
導電材粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 10%  
分散媒：イソプロピルアルコール 30%

## 《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：表面に不飽和二重結合を有する(メタ)アクリル酸エステル系粒子、平均粒径約5μm  
(「ミクロクリル」、東洋インキ製造(株)製) 10%  
負極活物質粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 90%  
分散媒：イソプロピルアルコール 50%

このようにして得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20μmのアルミ箔、厚み10μmの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100μmとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱することにより分散媒を除去した。これらに電子線照射装置(キュアトロン、日新ハイボルテージ(株)製)を用いて、加速電圧200KVで、5Mradの電子線を両面から※

\*負極活物質塗液を、それぞれ厚み20μmのアルミ箔、厚み10μmの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100μmとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを熱硬化させることにより接着力を生じさせて各々正負電極板を得た。さらにこれをローラープレス機を用いて圧縮することによって塗布した塗膜を均一化した。

## 実施例3

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

※照射し粒子状バインダーを反応硬化させることによって接着力を生じさせ、各々正負電極板を得た。さらに、これをローラープレス機を用いて圧縮することによって塗布した塗膜を均一化した。

## 実施例4

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

## 《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(2)に示した微粒子 5%  
正極活物質粉末：平均粒径約10μmの $\text{LiCoO}_2$ 粉末 85%  
導電材粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 10%  
分散媒：イソプロピルアルコール 30%  
硬化触媒：トリエチルアミン 0.1%

## 《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(2)に示した微粒子 5%  
負極活物質粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 90%  
分散媒：イソプロピルアルコール 50%  
硬化触媒：トリエチルアミン 0.1%

## \*合成例(1)

Macromolekulare Chemie, vol.181, p2517(1980)や、Polymer Journal, vol.17, p179(1985)や、Journal of Coatings Technology, vol.60, No.776, p69(1988)や、表面, vol.25, No.2, p86(1987)や、特公平3-4231

2号公報に記載の方法にしたがって、下記の内層(コア層)及び外層(シェル層)用モノマーを重合することにより、2層構造の有機多層粒子を作製した。

【0032】内層：スチレン 20%、メチルメタクリレート 60%、ジビニルベンゼン 20%